

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 5 月 2 日 (02.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/35555 A1

(51) 国際特許分類: H01B 5/00, C08F 2/44, 292/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04543

(22) 国際出願日: 2001 年 5 月 30 日 (30.05.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2000-322974

2000 年 10 月 23 日 (23.10.2000) JP

特願 2000-322975

2000 年 10 月 23 日 (23.10.2000) JP

特願 2001-28324

2001 年 2 月 5 日 (05.02.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒530-8565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 脇屋 武司

(WAKIYA, Takeshi) [JP/JP]. 森田 健晴 (MORITA, Takeharu) [JP/JP]. 平池 宏至 (HIRAIKE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 長井勝利 (NAGAI, Katsutoshi) [JP/JP]; 〒992-0023 山形県米沢市下花沢2丁目6-61 Yamagata (JP). 谷口竜王 (TANIGUCHI, Tatsuo) [JP/JP]; 〒992-0026 山形県米沢市東2丁目7-139 山形大学職員宿舎A412 Yamagata (JP).

(74) 代理人: 安富康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATED PARTICLE

(54) 発明の名称: 被覆粒子

(57) Abstract: Coated particles having excellent connection reliability. The coated particles each comprises a core particle having a surface layer made of a metal, wherein the core surface has been partly modified with an organic compound through a functional group (A) having bondability to the metal.

(57) 要約:

本発明の目的は、接続信頼性に優れた被覆粒子を提供することである。

本発明は、金属からなる表面を有する粒子を核とし、その表面を、金属に対して結合性を有する官能基 (A) を介して、有機化合物により部分的に修飾してなる被覆粒子である。

Best Available Copy

WO 02/35555 A1

1

明細書

被覆粒子

技術分野

- 5 本発明は、被覆粒子に関する。

背景技術

電気接続用異方導電性粒子は、液晶表示板の電極導通材やL S Iチップの実装用の異方導電膜に使用されている。上記異方導電膜としては、例えば、金属メッキ粒子を絶縁性材料に分散させ、フィルム状に成形したもの等が使用されている。この異方導電膜を電極間に挟み込み、加圧及び加熱を行うと、絶縁材料が溶融し、上記金属メッキ粒子が導電性粒子として働き電極間が電氣的に接続される。

しかし、近年の電極のファインピッチ化に伴い、高接続信頼性を確保するためには、異方導電膜中の導電性粒子の配合量を増加しなければならず、そのため、隣接粒子による横方向の導通等が起こり、隣接電極間の短絡等の問題が生じている。このような問題を改善するために、例えば、金属メッキ粒子の周りを、フィルム層の樹脂とは非相溶な樹脂により被覆し、これを粉砕して粒子化する方法が特開昭62-40183号公報に、また、金属メッキ粒子をマイクロカプセルにより被覆する方法が特開平8-335407号公報に、それぞれ記載されている。

しかしながら、上記の方法では、被覆に用いた樹脂は金属メッキ粒子上に物理的に吸着しているため金属との結合力が弱く、被覆処置後、凝集した粒子を単粒子化する粉砕の工程で、被覆樹脂が剥がれ、被覆樹脂厚が低下したり、金属メッキ粒子表面が露出したりすることがあり、電極方向の導通だけでなく、横方向の導通をも招き、横方向の短絡を大きくすることがあった。また、上記の方法では、金属粒子表面に樹脂が積層されているため、被覆粒子をバインダー樹脂や接着剤に混練する際にも、積層した樹脂が剥がれるといった問題があった。更に、被覆粒子を含む異方導電膜を高温下で熱圧着する際にも、被覆粒子表面から樹脂が剥離することがあった。

発明の要約

本発明は、上記現状に鑑み、接続信頼性に優れた被覆粒子を提供することを目的とする。

5 本発明は、金属からなる表面を有する粒子を核とし、その表面を、金属に対して結合性を有する官能基（A）を介して、有機化合物により部分的に修飾してなる被覆粒子である。

本発明の被覆粒子は、金属からなる表面を有する粒子の表面に、有機化合物がグラフトしているものであるか、又は、金属からなる表面を有する粒子を核とし、その表面を、金属に対して結合性を有する官能基（A）を含有する有機粒子により部分的に修飾してなるものであることが好ましい。

本発明の被覆粒子が、金属からなる表面を有する粒子の表面に、有機化合物がグラフトしているものである場合、本発明の被覆粒子は、金属からなる表面を有する粒子を核とし、その表面に、重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）を含有する化合物を導入し、前記重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）を始点としてグラフト重合することにより、粒子の表面を有機化合物により部分的に修飾してなるものであることが好ましい。

上記グラフト重合は、メタセシス重合であることが好ましい。特に環状モノマーを用いた開環メタセシス重合は、反応が容易なため好ましい。

上記有機化合物は、正又は負の電荷を有しているものであることが好ましい。
20 上記有機化合物は、絶縁性化合物であることが好ましい。

発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

なお、本明細書において「表面を有機化合物により部分的に修飾する」とは、
25 表面全体が有機化合物により完全に覆われていないことを意味するものとする。

本発明の被覆粒子は、金属からなる表面を有する粒子（以下、金属表面粒子ともいう）を核とするものである。

上記金属としては、導電性を有していれば特に限定されず、例えば、金、白金、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウム、クロム等の金属；ITO、ハンダ等の金

属化合物等が挙げられる。なかでも、抵抗値が低いことから、金が好適に用いられる。

上記金属表面粒子としては、最表層が金属からなるものであれば特に限定されず、上記金属のみからなる粒子であってもよく、有機又は無機化合物からなるコア粒子の表面に、蒸着、メッキ、塗布等により上記金属の層が形成された粒子であってよい。

本発明の被覆粒子は、上記金属表面粒子を核とし、その表面を金属に対して結合性を有する官能基（A）を介して、有機化合物により部分的に修飾することにより得られる。

10 上記金属に対して結合性を有する官能基（A）としては、金属とイオン結合、共有結合又は配位結合が可能な基であれば特に限定されず、例えば、シラン基、シラノール基、カルボキシル基、アミノ基、アンモニウム基、ニトロ基、水酸基、カルボニル基、チオール基、スルホン酸基、スルホニウム基、ホウ酸基、オキサゾリン基、ピロリドン基、燐酸基、ニトリル基等が挙げられる。金属への結合は
15 配位結合が好適に用いられることから、S、N又はP原子を有する基が好適に用いられる。例えば、金属が金の場合には、金と配位結合を形成するチオール基が好適に用いられる。

上記有機化合物としては特に限定されず、例えば、（不）飽和炭化水素、芳香族炭化水素、（不）飽和脂肪酸、芳香族カルボン酸、（不）飽和ケトン、芳香族
20 ケトン、（不）飽和アルコール、芳香族アルコール、（不）飽和アミン、芳香族アミン、（不）飽和チオール、芳香族チオール、有機珪素化合物、これらの誘導体、これらの1種以上の化合物からなる縮合体、これらの1種以上の化合物からなる重合体等が挙げられる。なお、上記（不）飽和とは、飽和及び不飽和の両方を意味するものである。

25 上記縮合体又は重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリブタジエン等のポリオレフィン；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル；ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステル、フェノール樹脂、メラミ

ン樹脂、アリル樹脂、フラン樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン、テフロン、アクリロニトリル／スチレン樹脂、スチレン／ブタジエン樹脂、ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、糖、澱粉、
5 セルロース、ポリペプチド等が挙げられる。これらの有機化合物は単独で用いられても、2種以上が併用されてもよい。

本発明の被覆粒子を異方導電性粒子として用いる場合には、上記有機化合物としては絶縁性化合物を選択することが好ましい。

上記有機化合物により部分的に修飾する方法としては、金属に結合性を有する官能基（A）を介する方法であれば特に限定されず、金属表面に有機化合物をグラフトさせる方法、金属に対して結合性を有する官能基（A）を含有する有機粒子を金属表面に結合させる方法、金属表面を有機化合物で覆った後に微細孔を設ける方法等が挙げられる。

なかでも、金属表面に有機化合物をグラフトさせる方法、及び、金属に対して結合性を有する官能基（A）を含有する有機粒子を金属表面に結合させる方法が好適に用いられる。

本発明の被覆粒子は、金属表面粒子の表面に有機化合物をグラフトさせることにより得ることができる。

上記金属表面粒子の表面に有機化合物をグラフトさせる方法としては特に限定されず、例えば、1）上記有機化合物に、金属に対して結合性を有する官能基（A）を含有させて金属表面に導入する方法、2）金属に対して結合性を有する官能基（A）と、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、シリル基、シラノール基、イソシアネート基等の化学反応により共有結合を形成することができる反応性官能基（B）とを含有する化合物を金属表面に反応させ、その後、一段又は多段階の反応により反応性官能基（B）を上記有機化合物に置換する方法、3）金属表面粒子の表面に金属に対して結合性を有する官能基（A）を介して、重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）を含有する化合物を導入し、上記重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）を始点としてグラフト重合

する方法等が挙げられる。

なかでも、3) のグラフト重合による方法が好適に用いられる。

本発明の被覆粒子は、金属表面粒子の表面に金属に対して結合性を有する官能基 (A) を介して、重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒 (C) を含有する化合物を導入し、上記重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒 (C) を始点としてグラフト重合することにより得ることができる。

上記重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒 (C) とは、グラフト重合の始点として働く官能基又は触媒のことをいい、例えば、アゾ基、パーエステル基等のラジカル開裂性基；チオール基、スルフィド基、ジチオカルバメート基、ニトロキシル基、ハロゲン基等の連鎖移動基；ビニル基、アルケニル基、アセチレン基等の不飽和結合含有基；環状エーテル基、環状ホルマール基、ラクトン基、ラクタム基、環状イミノエーテル基、環状オレフィン基、環状シロキサン基、環状ホスファゼン基等の環状基；アルデヒド基、ケトン基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基；Li、Na、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir から選ばれる1種又は2種以上の中心金属を有するハロゲン化物、オキシハロゲン化物、有機アンモニウム塩；有機金属化合物等が挙げられる。

ただし、上記グラフト重合が、開環メタセシス重合である場合には、上記重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒 (C) としては、中心金属としてTi、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Ru、Ta、W、Re、Os、Ir から選ばれる1種の中心金属を有する塩化物、有機金属化合物、アルキリデン錯体、ビニリデン錯体等のカルベン錯体、カルビン錯体等のメタセシス反応性触媒を用いる。上記メタセシス反応性触媒としては、例えば、 $TiCl_4$ 、 $VOCl_3$ 、 $MoCl_5$ 、 $ReCl_5$ 、 $IrCl_3$ 、 $ZrCl_4$ 、 $NbCl_5$ 、 WCl_6 、 $RuCl_3$ 、 VCl_4 、 $TaCl_5$ 、 $WOCl_4$ 、 $OsCl_3$ 等の金属塩化物、トリドデシルアンモニウムモリブデート等の有機金属化合物、ビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリジニルテニウム (IV) ジクロライド等の有機金属錯体等が挙げられる。これらのなかでも中心金属がルテニウムであるものが好適に用いられる。

上記グラフト重合としては、重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）の種類にもよるが、ラジカル重合、イオン重合、配位重合、メタセシス重合、重縮合反応、重付加反応等が挙げられる。これらのなかでも、重合鎖長の制御が可能なリビングラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、メタセシス重合が好適に
5 用いられる。なかでも、反応が容易なので開環メタセシス重合がより好ましい。

開環メタセシス重合は比較的容易に重合鎖長の制御が可能であり、かつ、触媒金属を容易に除去可能であり、リビング重合のようにハロゲン等のリビング制御基が分子末端に残るようなことはない。

上記グラフト重合を行う単量体としては、ラジカル重合性、イオン重合性、開
10 環重合性、異性化重合性、環化重合性、脱離重合性、重付加性、重縮合性、付加縮合性等の重合反応性を有するものであれば特に限定されず、例えば、エチレン、ブタジエン、スチレン系誘導体；（メタ）アクリル酸及びそのエステル誘導体又はアミド誘導体；ビニルエステル誘導体、ビニルエーテル誘導体等のビニル基含有化合物；シクロオクタジエン、ノルボルネン誘導体等の環状オレフィン含有化
15 合物；エチレンオキシド誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、トリオキサン誘導体等の環状エーテル；1, 3-ジオキセパン誘導体、4H, 7H-1, 3-ジオキセピン等の環状アセタール； ϵ -カプロラクトン、グリコリド、トリメチレンカルボナート等の環状エステル；アジリジン、1-メチルアゼチジン等の環状アミン；プロピレンスルフィド等の環状スルフィド；オキサゾリン誘導体；アゼチ
20 ノジン、ピロリドン、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム；ヘキサメチルシクロトリシロキサン等の環状シロキサン；ヘキサクロロホスファゼン等の環状ホスファゼン；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド；フェノール誘導体；アニリン誘導体；ヘキサメチレンイソシアナート等のイソシアネート基含有化合物；エチレングリコール、テトラメチレングリコール等のヒドロキシル基含有
25 化合物；ヘキサメチレンジアミン等のアミノ基含有化合物；アジピン酸、テレフタル酸等のカルボキシル基含有化合物；アミノ酸誘導体；尿素誘導体等が挙げられる。これらの単量体は単独で用いてもよく、2種以上併用しても良い。

ただし、上記グラフト重合が、開環メタセシス重合である場合には、上記グラ

フト重合を行う単量体としては、メタセシス重合性を有するものが好ましく、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン等の単環状オレフィン及びその誘導体；ノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン等の多環状オレフィン及びその誘導体；
5 ; 2, 3-ジヒドロフラン、exo-3, 6-エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、9-オキサビシクロ[6. 1. 0]ノン-4-エン、exo-N-メチル-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、1, 4-ジヒドロ-1, 4-エポキシナフタレン等のヘテロ原子含有環状オレフィン等が好ましい。これらの単量体は単独で用いても
10 よく、2種以上併用しても良い。

上記グラフト重合による場合、金属表面粒子の表面を修飾する有機化合物は、正又は負の電荷を有するものであることが好ましい。上記有機化合物が、分子内に正又は負の電荷を有すると、有機化合物間及び分子内で反発し合うので、金属表面粒子の表面にグラフトする際に、グラフト密度の制御が容易となる。また、
15 導電粒子同士の合着の回避やバインダー樹脂中での分散性も向上する。

上記有機化合物が分子中に正又は負の電荷を有するには、分子の側鎖及び／又は分子の末端に官能基を有することが好ましい。上記官能基としては、アンモニウム基、スルホニウム基、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホウ酸基、ニトリル基及びこれらの塩等が挙げられる。

20 上記官能基を導入する方法としては特に限定されず、重合反応の際に上記官能基を有する単量体を共重合する方法、重合後に側鎖に化学反応により導入する方法等が挙げられる。

上記グラフト重合を行う際には、必要に応じて、連鎖移動剤、触媒、助触媒等を用いても良い。重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒(C)が金属塩化物又は
25 有機金属化合物の場合、上記助触媒としては、トリエチルアルミニウム等の有機アルミニウム、ブチルリチウム等のアルキルリチウム、ジメチル錫等の有機錫化合物、フェニルジアゾメタン、ジアゾ酢酸メチル等が用いられる。

上記重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒(C)を含有する化合物としては、

有機化合物であっても、無機化合物であってもよい。

上記金属表面粒子の表面に重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）を含有する化合物を導入する方法としては、特に限定されず、例えば、3-1）重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）を含有する化合物に、金属に対して結合性を有する官能基（A）を含有させて金属表面に導入する方法、3-2）金属に対して結合性を有する官能基（A）と反応性官能基（B）とを含有する化合物を金属表面粒子に反応させ、その後、一段又は多段階で反応性官能基（B）を、重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）に置換する方法、3-3）金属表面粒子に対する結合性を有する基（A）を含有する化合物を金属表面粒子に反応させた後、表面をプラズマ処理等で反応性官能基（B）に改質し、更に、一段又は多段階で上記反応性官能基（B）を、重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）に置換する方法等が挙げられる。

上記3-1）の金属表面粒子の表面に重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）を含有する化合物を導入する方法に用いられる化合物としては、同一分子内に金属表面粒子に対する結合性を有する基（A）と重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）とを有しているものであれば特に限定されず、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスアミジノプロパン二塩酸塩、メルカプトフェノール、メルカプトヘキサノール、末端チオールポリビニルアルコール、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムメチル硫酸塩、メルカプトプロピオン酸、2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸、チオクト酸、4-イミダゾール酢酸、ヒスチジン、システイン、メチオニン、p-メルカプトスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム、p-ジメチルスルホニオフェニルメタクリレート、メチル硫酸塩、アクリロニトリル、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）-p-スルホン酸ナトリウム-ベンジリジンルテニウム（IV）ジクロライド等が挙げられる。

上記3-2）の金属表面粒子の表面に重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）を含有する化合物を導入する方法は特に限定されず、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、シリル基、シラノール基、イソシ

アネート基等の反応性の官能基（B）と金属に対して結合性を有する官能基（A）とを有する化合物を金属表面に導入し、次いで、上記反応性の官能基（B）に上記反応性の官能基（B）と共有結合可能な官能基と重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）とを有する化合物を反応させることにより、重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）を導入する方法等が挙げられる。

具体的には、メルカプトフェノールを用いて金属表面粒子にヒドロキシル基を導入し、次いで2-（4-クロロスルフォニル）エチルトリクロロシランを用いたシランカップリングを行って連鎖移動性の官能基（C）であるクロロスルフォニル基に変換する方法；4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムメチル硫酸塩を用いて金属表面粒子にヒドロキシル基を導入し、次いでメタクリル酸クロライドを用いたエステル縮合を行って重合性の官能基（C）であるビニル基に変換する方法；ヒスチジンを用いて金属表面粒子にアミノ基を導入し、次いで、4-（クロロメチル）フェニルイソシアネートを用いた付加反応を行って連鎖移動性の官能基（C）であるクロロ基に変換する方法；メルカプトウンデカノールを用いて金属表面粒子にヒドロキシル基を導入し、次いで、2-ノルボルネン-6-メチルジクロロシランを用いたシランカップリングを行ってノルボルネン基に変換し、更に、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリジニルテニウム（IV）ジクロライドを配位させ、連鎖移動性の触媒（C）であるルテニウム基に変換する方法等が挙げられる。

上記3-3）の金属表面粒子の表面に重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）を含有する化合物を導入する方法は特に限定されないが、例えば、金属に対して結合性を有する官能基（A）を有する化合物を金属表面粒子に導入し、その後プラズマ処理、酸化処理等により、反応性の官能基（B）に改質した後、上記3-2）に示した方法等により重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）に変換する方法等が挙げられる。

本発明の被覆粒子は、金属に対して結合性を有する官能基（A）を含有する有機粒子を金属表面に結合させる方法によっても得ることができる。

上記有機粒子とは、上記有機化合物から構成される粒子である。

上記有機粒子を用い部分的に修飾した場合、修飾した後の導電粒子同士の凝集性が小さいため、単粒子化のための解砕工程での粒子への負荷が小さく、被覆した有機化合物の剥がれが起こりにくい。

上記有機粒子は、反発し合い、有機粒子同士が凝集しないように、表面又は内部に正又は負の電荷を有していることが好ましい。

正又は負の電荷を導入する方法としては特に限定されず、例えば、有機又は無機のイオン性化合物を上記有機粒子の製造時に混入させる方法、有機粒子の表面に化学結合により導入する方法、有機粒子の表面に物理吸着により導入する方法、有機粒子の表面を化学処理し表面をイオン性に改質する方法、有機粒子の表面をプラズマ等でイオン性に改質する方法等が挙げられる。

上記金属に対して結合性を有する官能基（A）を有機粒子へ含有させる方法については特に限定されず、例えば、有機粒子の製造時に混入させる方法、有機粒子の表面に化学結合により導入する方法、有機粒子の表面に物理吸着により導入する方法、有機粒子の表面を化学処理し表面を金属と結合性を有する基に改質する方法、有機粒子の表面をプラズマ等で金属と結合性を有する基に改質する方法等が挙げられる。

上記有機粒子の粒径としては特に限定されないが、本発明の被覆粒子を異方導電性粒子として用いる場合は、1～2000nmが好ましい。この範囲内であると隣接する導電性粒子間での絶縁性が確保され、かつ、本発明の被覆粒子を電極間で圧着する際に導通が発現される。

上記有機粒子の製造方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、乳化重合法、ソープフリー析出重合法、分散重合法、懸濁重合法、硬化させた樹脂を粉砕する方法等が挙げられる。

本発明の被覆粒子の、上記有機化合物により部分的に修飾することにより形成される有機層の厚さは、修飾する面積等によっても変動し特に限定されないが、本発明の被覆粒子を異方導電性粒子として用いる場合は、1～2000nmであることが好ましい。この範囲内であると隣接する導電性粒子間での絶縁性が確保され、かつ、本発明の被覆粒子を電極間で圧着する際に導通が発現される。

本発明の被覆粒子の、上記有機化合物で修飾される面積としては、修飾させる有機化合物の分子量、構造、有機層の厚さ等により変動し特に限定されないが、一般的に金属メッキ粒子表面積の10～90%が好ましい。この範囲内であると本発明の被覆粒子を異方導電性粒子として用いる場合に、隣接する導電性粒子間
5 での絶縁性が確保され、かつ、本発明の導電粒子を電極間で圧着する際に導通が発現される。より好ましくは20～90%である。

本発明の被覆粒子は、金属からなる表面を有する粒子を核とし、その表面を、金属に対して結合性を有する官能基(A)を介して、有機化合物により部分的に修飾しているものであるため、被覆した有機層と金属との結合力が強く、有機層
10 が剥がれたりすることが少ない。従って、本発明の被覆粒子を異方導電性粒子として用いた場合には、隣接粒子間の絶縁性を保ちながら、高接続信頼性を確保することができる。

また、有機化合物をグラフトにより金属表面粒子の表面に修飾する方法による場合には、修飾する面積及び厚さの制御が容易となるため、被覆粒子の使用条件
15 に適した修飾が可能となる。更に、グラフト重合により有機化合物を金属表面粒子の表面に修飾する方法による場合は、用いる単量体の種類を選定可能となり、層構造の制御、接着性、凝集回避性、疎水性、親水性といった機能の付与が容易となるといった効果を有するため、優れた性能を発揮する。

20 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(実施例1)

4ツロセパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り
25 付けた容量1000mLのセパラブルフラスコ中で、市販の末端にチオール基を有するポリビニルアルコール(平均分子量2万)5gをアルゴン雰囲気下で蒸留水500gに溶解させた。

この溶液に、粒径約5 μ mの表面を金メッキした粒子10gをアルゴン雰囲気下で分散させ、40℃で12時間攪拌した。濾過により未反応のポリビニルアル

コールを除去し、熱水で洗浄後、乾燥し、表面を絶縁性の有機化合物で部分的に修飾した被覆粒子を得た。

(実施例 2)

4 ツロセパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた容量 1 0 0 0 mL のセパラブルフラスコ中で、市販の末端にチオール基を有するポリメタクリル酸メチル（平均分子量 1 2, 0 0 0）5 g をアルゴン雰囲気下で蒸留精製したテトラヒドロフラン 5 0 0 g に溶解させた。

この溶液に、粒径約 5 μ m の表面を金メッキした粒子 1 0 g をアルゴン雰囲気下で分散させ、4 0 °C で 1 2 時間攪拌した。濾過により未反応のポリメタクリル酸メチルを除去し、テトラヒドロフランで洗浄後、乾燥し、表面を絶縁性の有機化合物で部分的に修飾した被覆粒子を得た。

(実施例 3)

4 ツロセパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた容量 5 0 0 mL のセパラブルフラスコ中で、メタクリル酸メチル 9 9 g、メタクリル酸 1 g 及びチオ酢酸 1. 5 g を、8 5 °C で攪拌し、次いで、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0. 1 g を添加し、1. 5 時間重合した。精製後乾燥させ、末端にメルカプト基を有するポリメタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合（平均分子量 2 万）を得た。

上記ポリメタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体 5 g をアルゴン雰囲気下で蒸留精製したテトラヒドロフラン 5 0 0 g に溶解させた。

この溶液に、粒径約 5 μ m の表面を金メッキした粒子 1 0 g をアルゴン雰囲気下で分散させ、4 0 °C で 1 2 時間攪拌した。濾過により未反応のポリメタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体を除去し、テトラヒドロフランで洗浄後、乾燥し、表面を絶縁性の有機化合物で部分的に修飾した被覆粒子を得た。

25 (実施例 4)

4 ツロセパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた容量 5 0 0 mL のセパラブルフラスコ中で、メルカプトプロピオン酸 5 mmol を蒸留精製したテトラヒドロフラン 5 0 0 mL に溶解させた。

この溶液に、粒径約 $5\ \mu\text{m}$ の表面を金メッキした粒子 $10\ \text{g}$ をアルゴン雰囲気下で分散させ、 40°C で 12 時間攪拌した。濾過により未反応のメルカプトプロピオン酸を除去し、テトラヒドロフランで洗浄後、乾燥し、再度、テトラヒドロフラン $500\ \text{mL}$ に分散させた。

- 5 この分散液に、市販の末端にエポキシ基を有するポリメタクリル酸メチル（分子量 $15,000$ ） $5\ \text{g}$ をアルゴン雰囲気下で添加し、 40°C で 12 時間攪拌した。濾過により未反応のポリメタクリル酸メチルを除去し、テトラヒドロフランで洗浄後、乾燥し、表面を絶縁性の有機化合物で部分的に修飾した被覆粒子を得た。

10 （実施例 5）

4ツロセパラルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた容量 $1000\ \text{mL}$ のセパラルフラスコ中で、メルカプトウンデカノール $5\ \text{mmol}$ を蒸留精製したテトラヒドロフラン $500\ \text{mL}$ に溶解させた。

- 15 この溶液に、粒径約 $5\ \mu\text{m}$ の表面を金メッキした粒子 $10\ \text{g}$ をアルゴン雰囲気下で分散させ、 40°C で 12 時間攪拌した。濾過により未反応のメルカプトウンデカノールを除去し、テトラヒドロフランで洗浄後、乾燥し、再度、蒸留水 $200\ \text{mL}$ に分散させた。

- 20 この分散液にヒドロキシメチルメタクリレート $5\ \text{mmol}$ を添加し、充分攪拌した後、 $1\ \text{N}$ の硝酸水溶液で調製した $0.1\ \text{mol/L}$ の硝酸第二セリウムアンモニウム溶液 $10\ \text{g}$ を添加し、 10 時間攪拌した。濾過し、メタノールで洗浄後、乾燥し、表面を絶縁性の有機化合物で部分的に修飾した被覆粒子を得た。

（実施例 6）

- 25 4ツロセパラルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた容量 $1000\ \text{mL}$ のセパラルフラスコ中で、メルカプトフェノール $5\ \text{mmol}$ を蒸留精製したテトラヒドロフラン $200\ \text{mL}$ に溶解させた。

この溶液に、粒径約 $5\ \mu\text{m}$ の表面を金メッキした粒子 $10\ \text{g}$ をアルゴン雰囲気下で分散させ、 40°C で 12 時間攪拌した。濾過により未反応のメルカプトフェノールを除去し、テトラヒドロフランで洗浄後、再度、精製したトルエン 500

mLに分散させた。

この分散液に、2-(4-クロロスルフォニル)エチルトリクロロシラン5 mmolを添加し、40℃で6時間攪拌した。濾過により未反応の2-(4-クロロスルフォニル)エチルトリクロロシランを除去し、トルエンで洗浄後、再度、
5 精製トルエンにアルゴン気流下で分散させた。

この分散液に、臭化銅10 mmol、4,4'-ジ-n-ヘプチル-2,2'-ビピリジン20 mmol、メタクリル酸メチル5 mol及びp-トルエンスルホンクロライド2.5 mmolをアルゴン雰囲気下で添加し、90℃で12時間攪拌した。室温に冷却し、n-ヘキサン100 gを添加した後、濾過し、更に
10 n-ヘキサンで洗浄後、乾燥し、表面を絶縁性の有機化合物で部分的に修飾した被覆粒子を得た。

(実施例7)

4ツロセパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた容量1000 mLのセパラブルフラスコ中で、メルカプトフェノール5 mmolを蒸留精製したテトラヒドロフラン500 mLに溶解させた。
15

この溶液に、粒径約5 μmの表面を金メッキした粒子10 gをアルゴン雰囲気下で分散させ、40℃で12時間攪拌した。濾過により未反応のメルカプトフェノールを除去し、テトラヒドロフランで洗浄後、再度、精製したテトラヒドロフラン500 mLに分散させた。

この分散液に、(p-クロロメチル)フェニルトリクロロシラン5 mmolを添加し、40℃で6時間攪拌した。濾過により未反応の(p-クロロメチル)フェニルトリクロロシランを除去し、トルエンで洗浄後、再度精製したテトラヒドロフランに分散させた。
20

この分散液に、N,N-ジエチルジチオカルバメートナトリウム100 mmolを添加し、室温で18時間攪拌した。濾過により未反応のN,N-ジエチルジチオカルバメートナトリウムを除去し、トルエンで洗浄後、再度精製トルエンにアルゴン気流下で分散させた。
25

この分散液に、メタクリル酸メチル2 mmol及びメタクリル酸0.02 mmol

o 1 をアルゴン雰囲気下で添加し、高圧水銀ランプ（SEN Light 社製：HLR100T-1）を光源として光照射下、40℃で3時間攪拌した。室温に冷却し、n-ヘキサンで洗浄濾過後、乾燥し、表面を絶縁性の有機化合物で部分的に修飾した被覆粒子を得た。

5 (実施例 8)

4 ツロセパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた容量1000mLのセパラブルフラスコ中で、チオール基を有するメルカプトウンデカノール5mmolを蒸留精製したテトラヒドロフラン500mLに溶解させた。

- 10 この溶液に、粒径約5μmの表面を金メッキした粒子10gをアルゴン雰囲気下で分散させ、40℃で12時間攪拌した。濾過により未反応のメルカプトウンデカノールを除去し、テトラヒドロフランで洗浄後、乾燥し、精製したトルエン500mLに分散させた。

- 15 この分散液中に、2-ノルボルネン-6-メチルジクロロシラン5mmolを添加し、40℃で6時間攪拌して反応を行い、ヒドロキシル基をノルボルネン基に変換した。濾過により未反応の2-ノルボルネン-6-メチルジクロロシランを除去し、トルエンで洗浄後、再度、精製トルエン500mLにアルゴン雰囲気下で分散させた。

- 20 この分散液にメタセシス重合性触媒としてビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリジニルテニウム（IV）ジクロライド5mmolを添加し、室温で30分反応し、ノルボルネン基をルテニウムカルベン基に変換した。濾過により未反応のビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリジニルテニウム（IV）ジクロライドを除去し、トルエンで洗浄後、再度、精製トルエン400mLにアルゴン気流下で分散した。

- 25 この分散液中に、グラフト重合を行う単量体として、精製トルエン100mLに溶解したノルボルネン2mmolをアルゴン雰囲気下で添加し、室温で30分間グラフト重合を行った。メタノール洗浄濾過をした後、乾燥し、表面を絶縁性の有機化合物で部分的に修飾した被覆粒子を得た。

(実施例 9)

4 ツロセパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた、容量 1000 mL のセパラブルフラスコにスチレン 500 mmol、メ
タクリル酸フェニルジメチルジメチルスルホニウムメチル硫酸塩 5 mmol、2,
5 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 5 mmol 及び蒸留水 250
mL を秤取し、200 r. p. m. で攪拌し、窒素雰囲気下 60°C で 7 時間重合
を行い、表面にスルホニウム基を有する平均粒径 220 nm のラテックス粒子 1
8 % 分散液を得た。

蒸留水で 1 % に希釈した上記ラテックス粒子分散液 500 mL に、粒径 5 μ m
10 の表面を金メッキした粒子 10 g をアルゴン雰囲気下で分散させ、40°C で 12
時間攪拌した。3 μ m メッシュのフィルターで濾過後、更にメタノールで洗浄、
乾燥し、表面を絶縁性有機粒子で部分的に修飾した被覆粒子を得た。

(実施例 10)

4 ツロセパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り
15 付けた、容量 100 mL のセパラブルフラスコにスチレン 500 mmol、p-
スチレンスルホン酸ナトリウム 1.92 mmol、過硫酸カリウム 0.94 mm
ol 及び蒸留水 475 mL を秤取し、200 r. p. m. で攪拌し、窒素雰
囲気下 60°C で 12 時間重合を行い、表面にスルホン酸基を有する平均粒径 105 n
m のラテックス粒子 10 % 分散液を得た。

20 蒸留水で 1 % に希釈した上記ラテックス粒子分散液 500 mL に、粒径 5 μ m
の表面を金メッキした粒子 10 g をアルゴン雰囲気下で分散させ、40°C で 12
時間攪拌した。3 μ m メッシュのフィルターで濾過後、更にメタノールで洗浄、
乾燥し、表面を絶縁性有機粒子で部分的に修飾した被覆粒子を得た。

(実施例 11)

25 4 ツロセパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り
付けた容量 100 mL のセパラブルフラスコにスチレン 250 mmol、メタク
リル酸グリシジル 250 mmol、2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン
) 二塩酸塩 5 mmol 及び蒸留水 549 mL を秤取し、200 r. p. m. で攪

拌し、窒素雰囲気下、70℃で2時間重合を行い、次いで、メタクリル酸グリシジル40mmolを添加し、更に12時間重合し、表面にスルホン酸基を有する平均粒径120nmのラテックス粒子10%分散液を得た。

このラテックス粒子分散液に、3-メルカプトプロピオン酸250mmolを
5 添加し、還流下で5時間反応させ、遠心分離によって洗浄し、蒸留水で希釈し、
表面にチオール基を有する平均粒径120nmのラテックス粒子10%分散液を得た。

このラテックス粒子分散液100mLに、粒径約5μmの表面を金メッキした
粒子5gをアルゴン雰囲気下で分散させ、40℃で12時間攪拌した。3μmメ
10 ッシュのフィルターで濾過後、更にメタノールで洗浄、乾燥し、表面を絶縁性の
有機化合物で部分的に修飾した被覆粒子を得た。

(比較例1)

4ツロセパラルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り
付けた容量1000mLのセパラルフラスコ中で、ポリビニルアルコール（平
15 均分子量1万）5gをアルゴン雰囲気下で蒸留水500gに溶解させた。

この溶液に、粒径約5μmの表面を金メッキした粒子10gをアルゴン雰囲気
下で分散させ、40℃で12時間攪拌した。濾過により未反応のポリビニルアル
コールを除去し、更に、熱水で洗浄後、乾燥し、表面を絶縁性の有機化合物で完
全に修飾した被覆粒子を得た。

20 (比較例2)

粒径約5μmの表面を金メッキした粒子10g及びフッ化ビニリデン樹脂5g
をハイブリダイゼーション装置に導入し、90℃で3分間処理し、表面を絶縁性
の有機化合物で部分的に修飾した被覆粒子を得た。

(評価)

25 実施例1～11及び比較例1、2で得られた被覆粒子の被覆有機層の厚さ、及
び、金属表面粒子の表面のうち有機化合物で被覆されている面積の割合である被
覆密度を測定した。

次に、各被覆粒子をジェットミル（日清エンジニアリング製：カレントジェッ

ト C J - 2 . 5) を用いて、 $1 \text{ N} / \text{cm}^2$ 及び $5 \text{ N} / \text{cm}^2$ の力で単粒子化し、その単粒子の被覆密度を測定した。また、ジェットミル処理後の凝集物の有無を目視により判定した。結果を表 1 に示した。

5

10

15

20

25

表1

	被覆有機化合物脂種	単粒子化前		ジェットミル処理後凝集物の有無及び被覆密度			
		被覆有機層厚	被覆密度	1 N/cm ²		5 N/cm ²	
				凝集物	被覆密度	凝集物	被覆密度
実施例 1	ポリビニルアルコール	15 nm	65%	有り	65%	無し	65%
実施例 2	ポリメタクリル酸メチル	10 nm	65%	有り	65%	無し	65%
実施例 3	メタクリル酸メチル/アクリル酸共重合体	15 nm	60%	有り	60%	無し	60%
実施例 4	ポリメタクリル酸メチル	12 nm	67%	有り	67%	無し	67%
実施例 5	ポリヒドロキシメチルメタクリレート	20 nm	72%	有り	72%	無し	72%
実施例 6	ポリメタクリル酸メチル	22 nm	80%	有り	80%	無し	79%
実施例 7	ポリメタクリル酸メチル	25 nm	82%	有り	82%	無し	81%
実施例 8	ポリ (ノルボルネン)	30 nm	77%	有り	77%	無し	77%
実施例 9	表面スルホニウム-ポリスチレン粒子	—	43%	無し	41%	無し	12%
実施例 10	表面スルホン酸-ポリスチレン粒子	—	58%	無し	57%	無し	25%
実施例 11	表面チオオール-ポリメタクリル酸メチル粒子	—	69%	無し	69%	無し	32%
比較例 1	ポリビニルアルコール	15 nm	~100%	有り	65%	無し	18%
比較例 2	ポリフッ化ビニリデン	15 nm	65%	有り	58%	無し	20%

表 1 より、比較例 1 及び 2 で得られた被覆粒子では、単粒子化の際に、被覆密度が著しく低下したのに対して、実施例 1 ～ 11 で得られた被覆粒子では被覆密度の低下は小さく、とりわけ実施例 1 ～ 8 で得られた被覆粒子では、ほとんど被覆密度の低下は認められなかった。

- 5 また、実施例 9 ～ 11 で得られた被覆粒子は、小さな力でジェットミル処理した場合でも、凝集物は認められなかった。

産業上の利用可能性

- 10 本発明は、上述の構成よりなるので、接続信頼性に優れた被覆粒子を提供することができる。

請求の範囲

1. 金属からなる表面を有する粒子を核とし、その表面を、金属に対して結合性を有する官能基（A）を介して、有機化合物により部分的に修飾してなることを特徴とする被覆粒子。
2. 金属からなる表面を有する粒子の表面に、有機化合物がグラフトしてなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の被覆粒子。
3. 金属からなる表面を有する粒子を核とし、その表面に、重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）を含有する化合物を導入し、前記重合又は連鎖移動性の官能基又は触媒（C）を始点としてグラフト重合することにより、粒子の表面を有機化合物により部分的に修飾してなることを特徴とする請求の範囲第1又は2項記載の被覆粒子。
4. グラフト重合は、開環メタセシス重合であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の被覆粒子。
5. 金属からなる表面を有する粒子を核とし、その表面を、金属に対して結合性を有する官能基（A）を含有する有機粒子により部分的に修飾してなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の被覆粒子。
6. 有機化合物は、正又は負の電荷を有していることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4又は5項記載の被覆粒子。
7. 有機化合物は、絶縁性化合物であることを特徴とする請求の範囲第1、2、3、4、5又は6項記載の被覆粒子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B 5/00, C08F 2/44, C08F292/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B 5/00, H01B 1/00, C08F 2/44, C08F292/00, G03G 9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS
DIALOG (WPI/L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-105716 A (Soken Chem. & Eng. Co., Ltd.), 21 April, 1995 (21.04.95), Full text (Family: none)	1-3, 5-7
Y	JP 7-105716 A (Soken Chem. & Eng. Co., Ltd.), 21 April, 1995 (21.04.95), Full text (Family: none)	1-3, 5-7
Y A	GB 2178182 A (Fuji Photo Film Co Limited), 04 February, 1987 (04.02.87), the whole document & JP 62-17754 A & US 4761358 A	1-3, 5-7 4
Y A	JP 2-300205 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 12 December, 1990 (12.12.90), Full text (Family: none)	1-3, 5-7 4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 August, 2001 (28.08.01)Date of mailing of the international search report
11 September, 2001 (11.09.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01B 5/00, C08F 2/44, C08F292/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01B 5/00, H01B 1/00, C08F 2/44, C08F292/00 G03G 9/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JOIS DIALOG (WPI/L)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-105716 A(綜研化学株式会社)21.4月.1995(21.04.95), 全文 (ファミリーなし)	1~3, 5~7
Y	JP 7-105716 A(綜研化学株式会社)21.4月.1995(21.04.95), 全文 (ファミリーなし)	1~3, 5~7
Y A	GB 2178182 A(Fuji Photo Film Co Limited)4.Feb.1987(04.02.87), whole document & JP 62-17754 A & US 4761358 A	1~3, 5~7 4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28.08.01	国際調査報告の発送日 11.09.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 8414

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.